

**PCT**  
WELTOrganisation für Geistiges Eigentum  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08J 3/24, A61L 15/60, A61F 13/15, A1  
C08K 3/00, C08F 22/04

(21) Internationales Altenzeichen: PCT/EP99/02702 (81) Bestimmungstaaten: JP, MX, PL, US, außenfischet. Peen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE).

(22) Internationales Anmeldedatum: 22. April 1999 (21/04/99)

(30) Prioritätsdaten:  
198 18 8525-B 28. April 1998 (28.04.98) DE

Veröffentlicht  
Mit internationalem Recherchebericht.

(72) Erfinder und  
(73) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): FRENZ, Volker [DE/DE];  
Siebenmorgenweg 8, D-55246 Mainz-Kostheim (DE);  
FUNK, Rüdiger [DE/DE]; Helmich-Heine-Straße 15,  
D-55327 Niederkirchen (DE); HERFERT, Norbert  
(DE/DE); Obergasse 59, D-65674 Altenstadt (DE); EN-  
GELHARDT, Fritz [DE/US]; 13 Harbour Watch Drive,  
Chesapeake, VA 23320 (US); RIBOLD, Ulrich [DE/DE];  
Steinleckenmaier 6, D-60316 Frankfurt am Main (DE);  
STUVEN, Uwe [DE/DE]; Im Hopfenarten 35, D-63812  
Bad Soden (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIGESELLSCHAFT,  
D-67056 Ludwigshafen (DE).

(54) Titel: MECHANICALLY STABLE HYDROGELS

(54) Bezeichnung: MECHANISCHE STABILE HYDROGELLE

(57) Abstract

The invention relates to ionically cross-linked hydrogels, characterized by the addition of compounds of the formula (I)  
 $M_x[HO_{n-1}O_m]_l$ , in which M is potassium or sodium and n is a whole number between 1 and 10. The compounds are intended  
for cross-linking and their pH is adjusted to between 10 and 15.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ionisch vernetzte Hydrogelle, gekennzeichnet durch die Zugabe von Verbindungen der Formel (I):  
 $M_x[HO_{n-1}O_m]_l$ , wobei M Kalium oder Natrium und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten, zur Vernetzung, wobei der pH auf  
einen Wert zwischen 3,0 und 9,5 eingestellt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION	
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfseiten der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT reziprozitieren.	
AL	Albanien
AM	Amerikan.
AT	Österreich
AU	Australien
AZ	Aserbaidschan
BA	Bosnien-Herzegowina
BR	Brasilien
BE	Belgien
BP	Burkina Faso
BR	Bulgarien
BS	Bosnien
BR	Brahmin
BY	Belarus
CF	Zentralafrikanische Republik
CG	Kongo
CH	Schweiz
CI	Côte d'Ivoire
CN	China
CU	Kuba
CR	Tschechische Republik
DE	Deutschland
DK	Dänemark
ES	Spanien
FI	Finnland
FR	Frankreich
GA	Guinea
GB	Vereinigtes Königreich
GE	Georgien
GH	Ghana
GN	Gambia
GR	Griechenland
HU	Ungarn
ID	Indonesien
IL	Israel
IS	Iceland
IT	Italien
JP	Japan
KR	Korea
KZ	Kasachstan
LK	Sri Lanka
LV	Lettland
MC	Monaco
MD	Moldau
MG	Madagaskar
MK	Demokr. Makedonien
ML	Malí
NN	Namibia
MR	Mauritanien
MW	Mauritius
MX	Mexiko
NE	Niger
NL	Niederlande
NO	Norwegen
NZ	Neuseeland
PL	Polen
PT	Portugal
RO	Rumänien
RU	Russische Föderation
SD	Sudan
SE	Schweden
SI	Slowenien
SK	Slowakei
SN	Senegal
SZ	Svetaland
TD	Tschad
TG	Togo
TJ	Tadschikistan
TM	Turkmenistan
TK	Thailand und Togo
TT	Ukraine
UA	Ukraine
UG	Uganda
US	Vereinigte Staaten von Amerika
UZ	Uzbekistan
VN	Vietnam
YU	Jugoslawien
ZW	Zimbabwe

**2**  
Alkyl-di-(tri)halogenide und öllösliche Polyepoxidverbindungen  
genannt.

Gemäß der DE-B-4 020 780 wird eine verbesserte Absorption unter  
5 Druck durch oberflächenvernetzende Behandlung eines Polymeren mit  
0,1 bis 5 Gew.-% Alkylenkarbonat erreicht.

Ferner ist die Oberflächenvernetzung von sogenannten superabsor-  
bierenden Polymeren mit mehrwertigen Metallkationen bekannt. So  
10 beschreiben die EP-A-386 897, US-A-5 614 106 und US-A-4 798 861  
den Einsatz von Aluminiumsalzen zur Oberflächenvernetzung.  
warin

Die Verwendung von mehrwertigen Metalloxyden zur Oberflächenver-  
netzung wird in der JP-A-01 029 257 beschrieben und  
15 US-A-5 399 591 lehrt den Einsatz von mehrwertigen Metallkationen  
in Kombination mit organischen Carbonaten.

EP-A-372 981, JP-A-03 179 008, US-A-5 314 420 und US-A-4 690 971  
beschreiben die Verwendung mehrwertiger Metallionen allgemein zur  
20 Oberflächenvernetzung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Hydrogele herzu-  
stellen, welche sich insbesondere durch eine verbesserte mecha-  
nische Stabilität der gequollenen Gelteilchen auszeichnen.  
25 Ferner sollen die Hydrogele verbesserte Eigenschaften hinsicht-  
lich Gelstärke und Wasserrückhaltevermögen aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind somit ionisch vernetzte Hydrogele,  
erhältlich durch die Zugabe von Aluminaten der Formel (I)

**30**  $M_n [H_{3n+2}Al_2O_{3n+1}] \quad (I),$

worin

35  $M$  Kalium oder Natrium und  
 $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeuten,  
zu einem unvernetzten oder kovalent vernetzten Hydrogel, wobei  
der pH-Wert durch die Zugabe von Aluminaten der Formel (I)  
80 und 9,5 eingestellt wird.

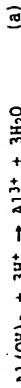
Erfindungsgemäß erfolgt die ionische Vernetzung mittels Aluminat-  
ionen homogen in der Gelform der polymeren Hydrogele vor der  
Trocknung zu Pulvern oder Granulaten.

**45** Als Vernetzungsmittel können Polyglycidylether, Haloepoxiver-  
bindungen, Polyoile, Polyamine oder Polyisocyanate verwendet  
werden. Des Weiteren werden in der DE-A-3 314 019, EP-A-0 317 106  
und DE-A-3 737 196 polyfunktionelle Azidinverbindungen,

3

Die Herstellung dieser Hydrogelstrukturen erfolgt durch Zugabe von Aluminaten I, vorzugsweise  $[Al(OH)_4^-]$ , zu Carboxylgruppen und/oder Alkali- oder Ammoniumcarboxylatgruppen enthaltenden polymeren wässrigen Gelen, sogenannten Hydrogelen, welche unvernetzt 5 oder durch kovalente Bindungen vernetzt sein können.

$Al(OH)_3$  löst sich als amphoteres Hydroxyd sowohl in Säure



10 unter Bildungen von Aluminiumsalzen (a), als auch in Basen



unter Aluminiumatbildung (b)



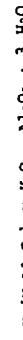
15 Das Aluminat  $[Al(OH)_4^-]$  ist als solches nicht beständig und kondensiert leicht unter Wasseraustritt zu höher molekularen Oxo-verbindungen. Statt durch Kondensation kann das Aluminat  $[Al(OH)_4^-]$ - wie die Isolierung von Natriumsalzen der Zusammensetzung  $3 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$  zeigt, auch durch Aufnahme von 2 OH-Ionen stabilisiert werden



Als erste Stufe bei der Kondensation des Aluminations unter Wasseraustritt entsteht das Di-Aluminion



30 welches z.B. in Form des Kaliumsalzes



35 isoliert werden kann.

Weitere Kondensation führt zu Polyaluminations der allgemeinen Formel



n = 3 Trialuminations

n = 4 Tetraaluminations

45

welche in Form ihrer Salze



5 bekannt sind.

Bevorzugt werden kovalent vernetzte Hydrogеле eingesetzt, die durch Polymerisation von 90-99,99 mol-% eines Carboxylgruppen und/oder Alkali- oder Ammoniumcarboxylatgruppen enthaltenden ein-10 fach ungesättigten Monomeren und 0,01-10 mol-% eines Vernetzers erhalten werden.

Geeignete Vernetzer sind insbesondere Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren 15 von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, z.B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpopropan-triacrylat und Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, Tri-allycyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylesther, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylendiamin, Allylester 20 der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 343 427 beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden jedoch Hydrogеле, die unter Verwendung von Poly-allylethern als Vernetzer und durch saure Homopolymerisation von Acrylsäure hergestellt werden. Geeignete Vernetzer sind Penta-25 erythritoltri- und tetraallylether, Polyethylenglykoldiallylallyl-ether, Monoethyleneglykoldiallylether, Glyceroldi- und tri-allylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie alkoxylierte Varianten davon.

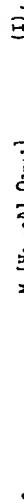
30 Einfach ungesättigte Monomere sind beispielsweise Vinylessigsäure und bevorzugt Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, z.B. Natrium-, Kalium- und Ammonium-metall- oder Ammoniumsalze, den obengenannten Vernetzern, radikalisch polymerisiert werden. Der Polymerisationsprozeß liefert wasserhaltige Hydrogеле, welche 35 dann durch Zugabe von Aluminations gemäß obiger Beschreibung in Verbindung mit Basen wie Natrium- oder Kaliumhydroxid auf pH-Werten zwischen 3,0 und 9,5, bevorzugt zwischen 4,0 und 7,5 einge-

**5** stellt werden. Die Zugabe der Basen kann dabei sowohl vor der Zugegabe des Aluminats wie auch gemeinsam mit dem Aluminat erfolgen. Im ersten Fall erfolgt die Vernetzung von neutralisierten oder teilneutralisierten Gelen. Densso ist es möglich teil-

**5** neutralisierte wässrige Acryläurelösungen vorzugsweise in Gegenwart eines Vernetzers zu polymerisieren und anschließend mit Aluminaten, gegebenenfalls unter weiterem Basenzusatz zu vernetzen.

Die verwandte Menge an Aluminaten beträgt 0,05 bis 80 mol-%, zu bevorzugt 0,05 bis 30 mol-% Aluminium, bezogen auf die Summe von Carboxylgruppen und Alkali- oder Ammoniumcarboxylatgruppen, vorzugsweise bezogen auf die zu neutralisierenden Säureeinheiten im Hydrogel.

**15** Als besonders geeignet zur Herstellung der neuartigen polymeren Hydrogelle erwiesen sich Mischungen aus Natron- oder Kallauge mit mono-, di-, tri- oder tetra-Aluminaten, oder auch von höheren Polyaluminaten der allgemeinen Formel (I)



wobei M, Na oder K und n eine Zahl von 5 bis 10 ist, sowie deren Mischungen.

**25** Die Polymerisation kann durch Radikalbildner, wie z.B. organische oder anorganische Peroxide sowie Azoverbindungen ausgelöst werden. Beispiele sind Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumohydroperoxid,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $K_2S_2O_8$ ,  $H_2O_2$  oder Azodisisobutironitril. Auch Redoxsysteme eignen sich in hervorragender Weise als Polymerisationsinitiatoren. Die Polymerisation kann schließlich auch durch energiereiche Strahlung ausgelöst werden.

Werden Verbindungen der allgemeinen Formel I erst einem unvernetzten  $\text{Pr}_2(\text{Co})$ -Polymeren zugesetzt, so geschieht dies in der Regel vor der Trocknung durch homogenes Vermischen, beispielsweise durch Vernetzen eines wässrigen Polymergels in einem Knet器. Bevorzugt ist jedoch der Einsatz von kovalent vernetzten Hydrogellestrukturen, welche dann mit Verbindungen der Formel I hydroxid zur Neutralisation auf die erwünschten pH-Werte ein-

**40** gesetzt werden.  
Nach Herstellung des ionisch vernetzten Hydrogels, welche in geeigneten Apparaten wie Knetern, Extrudern oder nach Vor-

**45** zerkleinerung in üblichen Mischaggregaten, wie z.B. Pflegeschäler oder Schnecken-Mischern vorgenommen werden kann, werden die Gelpartikel einem Trocknungsprozeß zur Entfernung des Wassers unter-

worfen, anschließend gemahlen und durch Sieben ein erwünschtes Kornverteilungsspektrum eingestellt.

Die auf diesem Wege hergestellten Polymarpartikel sind in der Lage, das Vielfache ihres Eigengewichtes an wässrigen Flüssigkeiten aufzunehmen. Dabei bilden sich Hydrogelpartikel, welche sich durch besondere physikalische Eigenschaften auszeichnen.

Werden Hydrogelpartikel, welche auf ähnlichen Wege durch Polymerisation ungeättigter wasserlöslicher Sturen unter Zusatz mehrfach olefinisch ungesättigter Verbindungen hergestellt wurden, wiederholter mechanischer Belastung, wie z.B. Einwirkung starker Scherkräfte ausgesetzt, erfolgt irreversible Abbau der HydrogeleNetzwerkstruktur durch Zersetzung kovalenter Bindungen im unter mechanischer Belastung. Dies hat zur Folge, daß die mechanische Stabilität der Gelpartikel, d.h. die sogenannte Gelstärke drastisch abnimmt.

Die erfundungsgemäßen Hydrogellestrukturen, welche neben kovalenten Vernetzungselementen nach einem ionischen Mechanismus vernetzt sind, zeigen diesen Nachteil nicht, da die ionischen Vernetzungselemente zur Rekombination befähigt sind.

Die erfundungsgemäßen Hydrogelle eignen sich in hervorragender Weise als Absorbentien für wässrige Flüssigkeiten, zur Formulierung kosmetischer Zubereitung, als Verfestiger und/oder Binder von reaktiven Gruppen enthaltenden Fächergebinden sowie als Bohrspülungen und Zahntschiämme bei der Erdölgewinnung.

**30** Für die Verwendung als sogenannte "Super Absorbing Polymers" (SAP) zum Einsatz von Hygieneartikeln, beispielsweise Windeln, Tampons oder Dammbinden, eignen sich insbesondere erfundungsgemäße Hydrogelle auf Basis von Acrylsäure. Diese enthalten vorzugsweise 50 bis 99,99, insbesondere bis 98 Gew.-% Struktur-35 einheiten, die von der Acrylsäure abgeleitet sind. Besonders bevorzugt sind Hydrogelle, die Copolymerisate aus Acrylsäure und zweit- oder mehrfach ungesättigten Verbindungen darstellen, welche in wässriger Lösung hergestellt wurden.

**40** Auch erfundungsgemäße Hydrogelle auf Basis von Carboxymethyl-Poly-sacchariden eignen sich zum Einsatz als SAP in hervorragender Weise.

Da die Verbindungen der allgemeinen Formel I in wäßrig alkalischem Systemen löslich sind, können erfundungsgemäße wässrige Hydrogelle mit gegenüber Verbindungen des Standes der Technik homogenem Netzwerk erzielt werden. Dadurch weisen die

7 Hydrogels haben hoher Absorptionskapazität auch hohe Gelstärke auf.

Durch Nachvernetzung mit Verbindungen der allgemeinen Formel I aus SAP vorgeschen sind, kann deren Leistungsfähigkeit hinsichtlich Absorption unter Druck, sowie insbesondere die mechanische Stabilität der Gelsstrukturen nach mechanischer Belastung auf Grund der Rekombinationsfähigkeit der ionischen Vernetzungs-

10 Elemente wesentlich verbessert werden.

Das verbesserte mechanische Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Hydrogelstrukturen gegenüber herkömmlichen kovalent vernetzten Produkten lässt sich durch Messung des Gel-Recovery-Index 15 zeigen.

#### Messung des Gel-Recovery-Index:

Die Messung des Gel-Recovery-Index erfolgt mit Hilfe eines Creep 20 Meter, Modell RE-3105 der Firma Yamada Co., Ltd. Bei diesem Gerät handelt es sich um ein Penetrometer, womit Untersuchungen von Struktur- und Konsistenzveränderungen über die Zeit oder durch wechselnde Belastungseinflüsse durchgeführt werden können.

Kernstück des Gerätes stellt ein in vertikaler Richtung ver-schließbarer Meßschlitten mit Kraftaufnehmer und einem Stempel als Prüfkörper dar. Der Kraftaufnehmer misst die Druck- oder Zugkräfte, die bei der Schlitteinverschiebung von der Probe auf den Prüfkörper einwirken. Zur Durchführung verschiedener Messungen kann entweder die maximale Eindringtiefe des Prüfkörpers (bei 30 Messung der Kraft) oder die maximale Kraftaufnahme (bei Messung der Eindringtiefe) vorgegeben werden. Zur Durchführung der Messung des Gel-Recovery-Index werden 0,2 g SAP mit einer aus-gesiebten Kornfraktion von 400 - 500 µm in 7 g Gew.-Säiger Kochsalzlösung gegeben und das Gel 3 h lang bei Raumtemperatur 35 gehalten, um eine homogene Quellung zu erreichen. 0,2 g dieses SAP-Teilchen benötigt. Von dieser Ausgangsstellung wird der Stempel nun in 20 Zyklen mit einer Geschwindigkeit von 0,5 mm/s 40 belastet auf den Probensteller gleichmäßig und ohne mechanische Belastung mit einem Spatel verteilt. Der Stempel wird nun soweit heruntergefahren, daß er gerade die Oberfläche der gegossenen Belastung ein Teil der Gelstruktur zerstört wird und somit der Elastizitätsmodul des Gels abnimmt. Die Eindringtiefe des Stempels wird dabei so gewählt, daß die Kraftaufnahme bei dem 20. 45 Zykus (50 " 3 %) der Kraftaufnahme beim 1. Zykus beträgt, und muß daher für jedes Produkt durch Vorversuche individuell er-

8

mittelt werden. Nach den ersten 20 Zyklen wird das Gel 20 Minuten lang bei Raumtemperatur auf dem Probensteller belassen. In dieser Zeit hat das Gel Gelegenheit, sich zu erholen und die durch die mechanische Belastung entstandenen Netzwerkdefekte wieder zu reparieren. Nach Ablauf dieser Zeit wird das Testprogramm wiederholt (2. Zyklenserie), wobei die Eindringtiefe des Stempels unverändert bleibt. Tabellen 1 und 2 zeigen zur Verdeutlichung der Testmethode Daten der Kraftaufnahme für Gels, die keinen Reparatureffekt bzw. einen vollständigen Reparatureffekt aufweisen. Der Gel-Recovery-Index berechnet sich wie folgt:

$$\text{Gel-Recovery-Index} = 1 - [2 \cdot (A - C) / A]$$

A = Kraftaufnahme beim 1. Zyklus der 1. Zyklenserie

15 C = Kraftaufnahme beim 1. Zyklus der 2. Zyklenserie

Die Kraftaufnahme wird in den folgenden Tabellen in relativen Einheiten angegeben.

20 Tabelle 1:  
Messung des Gel-Recovery-Index für eine Probe mit Reparatureffekt  
(erfindungsgemäßes Beispiel)

Zyklus	Kraftaufnahme 1. Zyklenserie	Kraftaufnahme 2. Zyklenserie	Kraftaufnahme	
			1. Zyklus	2. Zyklus
25	1	100	100	100
	2	94,5	94,5	94,5
	3	90	90	90
	4	86	86	86
	5	82	82	82
30	6	78,5	78,5	78,5
	7	76	76	76
	8	73	73	73
	9	70,6	70,6	70,6
35	10	68	68	68
	11	65,2	65,2	65,2
	12	63	63	63
	13	60,6	60,6	60,6
40	14	58,5	58,5	58,5
	15	56,5	56,5	56,5
	16	54,8	54,8	54,8
	17	53,3	53,3	53,3
	18	52	52	52

9

Zyklus	Kraftaufnahme 1. Zyklusreihe	Kraftaufnahme 2. Zyklusreihe
19	50,7	50,7
20	50	50

Gel-Recovery-Index=1-[2·(100-100)/100]=1

Tabelle 2:  
Messung des Gel-Recovery-Index für eine Probe ohne Reparatur-  
effekt (Stand der Technik)

Zyklus	Kraftaufnahme .1. Zyklusreihe	Kraftaufnahme .2. Zyklusreihe
1	100	49
2	94,5	48,03
3	90	47,09
4	86	46,18
5	82	45,3
6	78,5	44,45
7	76	43,63
8	73	42,84
9	70,6	42,08
10	68	41,35
11	65,2	40,65
12	63	39,98
13	60,6	39,34
14	58,5	38,73
15	56,5	38,15
16	54,8	37,6
17	53,3	37,08
18	52	36,59
19	50,7	36,13
20	50	35,7

Gel-Recovery-Index=1-[2·(100-49)/100]=-0,02

Gele mit vollständigem Reparatureffekt zeigen einen Gel-Recovery-  
Index von 1,0, Gele ohne Reparatureffekt zeigen einen Gel-Re-  
covery-Index von < 0.

Beispiel 1

45 In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten  
Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden  
3677,4 g entzalgtes Wasser vorgelegt, und langsam 1300 g Acryl-

10

säure zudosiert. Nun erfolgt Zugabe von 10 g Pentacyrthritol-  
triallylierter als kovalenter Vernetzer. Bei einer Temperatur von  
4°C werden die Initiatoren, ein Redoxsystem, bestehend aus 2,2 g  
2,2'-Azobisisamidinopropan-dihydrochlorid, gelöst in 20 g entzal-  
tem Wasser, 4 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 g entzaltem  
Wasser sowie 0,4 g Ascorbinsäure, gelöst in 20 g entzaltem  
Wasser nacheinander zugegeben und verrührt. Die Reaktionslösung  
wird daraufhin ohne Röhren stehengelassen, wobei durch ein-  
gesetzende Polymerisation, in dessen Verlauf die Temperatur bis auf  
10 ca. 89°C ansteigt, ein festes Gel entsteht. Dieses wird an-  
schließend mechanisch zerkleinert und gleichzeitig mit einer  
wäbrigen Lösung 30 %iger NaOH, welche 10 Gew.-% Na-Aluminat  
(Riedel-de Haan) enthält, auf einen pH-Wert von 5,8 eingestellt  
und bei 120°C getrocknet und gemahlen. Das vorliegend beschriebene  
15 Produkt hat einen GR-Index von 0,5.

## Vergleichsbeispiel

Es wird analog zu Beispiel 1 verfahren, nur wird zur Einstellung  
20 des sauren Gels auf einen pH-Wert von 5,8 ausschließlich eine  
30 %ige wäbrige Lösung von NaOH eingesetzt.  
30

Beispiel 2

25 Es wird analog Beispiel 1 verfahren, nur wird jetzt zur  
Einstellung des sauren Gels auf einen pH-Wert von 6,1 30 %ige  
wäbrige KOH eingesetzt, welche 15 Gew.-% Na-Aluminat gelöst ent-  
hält. Das hier resultierende Produkt besitzt einen GR-Index von  
0,7, ist hervorragend für den Einsatz in Babywindeln geeignet und  
30 zeichnet sich durch gute Flüssigkeitsretention aus.

Beispiel 3

Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 1,5 l zylin-  
drischen Weithalsreaktionskolben 1287 g auf 15°C abgekühltes ent-  
35 salztem Wasser vorgelagert und 225 g Acrylsäure sowie 128 g  
Tetraallyloxyethan darin gelöst. Es wird Stickstoff in die  
Monomerlösung eingebracht (ca. 2 l/Min. für ca. 20 Min.), um den  
Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O<sub>2</sub>  
40 werden 7,7 g einer 10 %igen wäbrigen Lösung von 2,2'-Azo-  
bis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid zugegaben, nach weiterem  
N<sub>2</sub>-Einfüllen und einem O<sub>2</sub>-Gehalt von 1,3 ppm werden 2,6 g einer  
1 %igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung zugegeben und schließlich bei einem O<sub>2</sub>-Gehalt  
von 1,0 ppm werden 6,4 g einer 0,1 %igen Ascorbinsäurelösung zu-  
45 gegeben. Durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die  
Temperatur bis auf ca. 65°C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das  
anschließend mechanisch zerkleinert wird. 400 g des zerkleinerten

11

Man erhält ein Produkt, im wesentlichen gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9 %:  
 Extrahierbare Anteile (16 h-Wert) 7,7 %, Absorption unter Druck (20 g/cm<sup>2</sup>) = 23,8 g/g, GR-Index = 0,3.

5

Tabelle 3

	Extrahierbare Anteile 16 h-Wert (%)	Absorption unter Druck (20 g/cm <sup>2</sup> ) (g/g)	Gel-Recovery Index
10 Vergleichs- beispiel	10,2	9,4	0
Beispiel 1	7,5	25,2	0,5
Beispiel 2	7,1	32,9	0,7
Beispiel 3	7,7	23,8	0,3

Alle Werte sind gemessen in NaCl 0,9 %ig

20

- Patentansprüche
1. Ionisch vernetzte Hydrogеле, erhältlich durch Zugabe von Aluminaten der Formel (I)
  - 5  $M_n [H_{2n+2}Al_nO_{3n+1}]$  (I),
  - 10 worin
    - M Kalium oder Natrium und
    - n eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet,
  - 15 zu einem unvernetzten oder kovalent vernetzten Hydrogel, wobei der pH-Wert nach Zugabe von I einen Wert zwischen 3,0 und 9,5 beträgt.
  - 20 2. Ionisch vernetzte Hydrogеле nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Hydrogel Carboxylgruppen und/oder Alkali- oder Ammoniumcarboxylatgruppen trägt.
  - 25 3. Ionisch vernetzte Hydrogеле nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zu 50 bis 99,99 Gew.-% aus Struktur-einheiten aufgebaut sind, die von der Acrylsäure abgeleitet sind.
  - 30 4. Ionisch vernetzte Hydrogеле nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Hydrogel durch eine radikalische Copolymerisation hergestellt wurden.
  - 35 5. Ionisch vernetzte Hydrogеле nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Zugabe von Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden, worin n eine ganze Zahl von 2 bis 4 bedeutet.
  - 40 6. Ionisch vernetzte Hydrogеле nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert bei der Zugabe von Verbindungen der Formel (I) auf 4,0 bis 7,5 eingestellt wird.
  - 45 7. Ionisch vernetzte Hydrogеле nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Aluminaten 0,05 bis 80 mol-% Al bezogen auf zu neutralisierende Säureeinheiten im Hydrogel beträgt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. application No  
PCT/EP 99/02702

13 8. Ionisch vernetzte Hydrogеле nach einem oder mehreren der An- sprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein kovalent vernetztes Hydrogel eingesetzt wird.

5 9. Ionisch vernetzte Hydrogеле nach einem oder mehreren der An- sprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte kovalent vernetzte Hydrogel mit Aluminaten I derart umsetzt, Hydrogel durch Copolymerisation von Acrylsäure mit zwei- oder mehrfach ungesättigten Verbindungen in wässriger Lösung hergestellt wurden.

10 10. Verfahren zur Herstellung von ionisch vernetzten Hydrogelen gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, indem man ein unvernetztes oder kovalent vernetztes Hydrogel mit Aluminaten I derart umsetzt, daß sich ein pH-Wert von 3,0 bis 9,5 einstellt.

15

10 20 25 30

35 40 45

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		IPC 6		IPC 6		IPC 6		IPC 6		IPC 6		IPC 6													
C08J 3/24		A61L 15/60		A61F 13/15		C08K 3/00		C08K 3/00		C08K 220/04		C08K 220/04													
<i>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</i>																									
<i>B. FIELDS SEARCHED</i>																									
<i>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</i>																									
<i>IPC 6 C08J A61L A61F C08K C08F</i>																									
<i>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the file(s) attached</i>																									
<i>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</i>																									
<i>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</i>																									
<i>Category*</i>		<i>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage</i>		<i>Relevant to claim No.</i>																					
X		WO 95 11932 A (ALLIED COLLOIDS LTD ;JOHNSON JAN MICHAEL (GB); COULDWELL PAULINE L) 4 May 1995 (1995-05-04) page 8, line 1; claims 1,2		X	1-10																				
X		US 5 684 106 A (JOHNSON JAN MICHAEL ET AL) 4 November 1997 (1997-11-04) column 4, line 60-65; claim 1		X	1-10																				
X		US 4 690 971 A (FLESHER PETER ET AL) 1 September 1987 (1987-09-01) cited in the application column 3, line 25-35; claims 1,3		X	1-10																				

 Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

 Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

- \* Special categories of cited documents :
    - A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
    - B\* a prior document published on or after the international filing date which may throw doubts on priority claim(s) or which may be cited to anticipate or render obvious the claimed invention
    - C\* a prior document published on or after the international filing date which is not referred to in the application but which is cited to establish the technical context or show how the subject-matter may have developed since the priority date or which has a special reason for its specification
    - D\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
    - E\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- \*'s can only be combined with one or more other types of document, such combination being denoted by a plus sign between the art. and the document member of the same patent family

Date of making of the international search report  
29 July 1999

Authorized officer

Devriese, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP99/02702

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- Claims Nos.:  
 because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

2.  because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6-4(a).
- Claims Nos.:  
 because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6-4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort/justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**  The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP99/02702

## ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210

The International Searching Authority found that this international application contains multiple inventions, as follows:

1. Claims Nos. 1-10
  - 1.1. Claims Nos. 1-10  
Method for producing hydrogels and hydrogels that can be obtained by adding Na[H4A104]
  - 1.2. Claims Nos. 1-10  
Method for producing hydrogels and hydrogels that can be obtained by adding K[H4A104]
  - 1.3. Claims Nos. 1-10  
Method for producing hydrogels and hydrogels that can be obtained by adding aluminum of formula I with n=2-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Patent document cited in search report				Internat. Appl. No. PCT/EP 99/02702
Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
WO 9511932 A 04-05-1995	AT 175216 T AU 695732 B AU 799794 A BR 9406647 A CA 2152362 A DE 69415651 D DE 69415651 T EP 0675909 A ES 2125493 T FI 953086 A JP 8509522 T NO 952566 A SI 675909 T US 5684106 A ZA 9408464 A	15-01-1999 20-08-1998 22-05-1995 23-01-1995 04-05-1995 11-02-1999 20-05-1999 11-10-1995 01-03-1999 21-06-1995 08-10-1996 26-06-1995 30-04-1999 04-11-1997 27-10-1995	15-01-1999 20-08-1998 22-05-1995 23-01-1995 04-05-1995 11-02-1999 20-05-1999 11-10-1995 01-03-1999 21-06-1995 04-05-1995 08-10-1996 26-06-1995 30-04-1999 04-11-1997 27-10-1995	
US 5684106 A 04-11-1997	AT 175216 T AU 695732 B AU 799794 A BR 9406647 A CA 2152362 A DE 69415651 D DE 69415651 T EP 0675909 A ES 2125493 T FI 953086 A WO 9511932 A JP 8509522 T NO 952566 A SI 675909 T ZA 9408464 A	15-01-1999 20-08-1998 22-05-1995 23-01-1995 04-05-1995 11-02-1999 20-05-1999 11-10-1995 01-03-1999 21-06-1995 04-05-1995 08-10-1996 26-06-1995 30-04-1999 04-11-1997 27-10-1995	15-01-1999 20-08-1998 22-05-1995 23-01-1995 04-05-1995 11-02-1999 20-05-1999 11-10-1995 01-03-1999 21-06-1995 04-05-1995 08-10-1996 26-06-1995 30-04-1999 04-11-1997 27-10-1995	
US 4690971 A 01-09-1987	AU 582832 B AU 5425686 A CA 1266047 A EP 0195550 A JP 61222600 A US 4880858 A	13-04-1989 11-09-1986 09-07-1991 24-09-1986 03-10-1986 14-11-1989	13-04-1989 11-09-1986 09-07-1991 24-09-1986 03-10-1986 14-11-1989	

## INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen  
PCT/EP 99/02702

<b>A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTÄNDES</b> <b>[TPK 6 C08J3/24 A61L15/60 A61F13/15 C08K3/00 C08K220/04</b>	
<small>Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klasse/Nummer und der IPK</small>	
<b>B. RECHERCHIERTE GEBiete</b> <small>Rechtsinhaber Mindestens (Klassifikationsgebiet und Klasse/Nummer)</small> <b>TPK 6 C08J A61L A61F C08K C08F</b>	
<small>Recherchezte über nicht zum Mindestensgebiet gehörende Verdichtungen, sowie diese unter die rechteinhabten Gebiete fallen</small>	
<small>Während der internationalen Recherche kontrollierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und s.d. verwendete Suchschlüssel)</small>	
<small>C. ALS WIESENTLICH ANGEGEHENDE UNTERLAGEN</small> <small>Kategorie* Bezeichnung der Verdichtung, sonst erforderlich unter "Angabe der in Betracht kommenden Zeile</small>	
<small>X WO 95 11932 A (ALLIED COLLOIDS LTD ; JOHNSON IAN MICHAEL (GB) ; COULDWELL PAULINE L) 4. Mai 1995 (1995-05-04) Seite 8, Zeile 1; Ansprüche 1,2</small>	
<small>X US 5 684 106 A (JOHNSON IAN MICHAEL ET AL) 4. November 1997 (1997-11-04) Spalte 4, Zeile 60-65; Anspruch 1</small>	
<small>X US 4 690 971 A (FLESHER PETER ET AL) 1. September 1987 (1987-09-01) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 25-35; Ansprüche 1,3</small>	
<input type="checkbox"/> Weitere Verdichtungen sind der Fortsetzung von Feld C zu  <small>* Besondere Kategorien von Verdichtungen: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als beständiges Bedeutungsmerkmal aufzuweisen ist "E" ältere Dokument, das jedoch mit dem oder nach dem internationalem Anmeldeatum verhältnismäßig weit voraus liegt "T" Veröffentlichung, die gezeigt hat, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erfüllen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsumfang neu oder anders als vorher bestimmt betrachtet werden muss "U" Veröffentlichung, die aus einem anderen gewöhnlichen Grund erzeugt worden ist (z.B. Ausgefiltert) "V" Veröffentlichung, die sich auf eine im einzelnen Maßnahmen bezieht "W" Veröffentlichung, die auf eine internationale Anmeldung basiert "Y" Veröffentlichung, die auf eine nationale Anmeldung beruht, aber nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist</small>	
<small>X Siehe Anhang Patentsumme</small>	
<small>"* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht wurde und die der Anmeldung nachfolgt, sondern nur um Verhältnisse des der Erfüllung zugrundeliegenden Prinzips oder der zugrundeliegenden Erfindung heranzieht, sofern diese Verhältnisse die Voraussetzung für die Verhältnisse des der Anmeldung nicht mehr oder auf andere Weise erfüllen.</small>	
<small>"** Veröffentlichung, die auf einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Rubrik in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</small>	
<small>"# Veröffentlichung, die auf einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Rubrik in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</small>	
<small>Datum des Abschlusses der internationalen Recherchenberichte</small>	
<small>29. Juli 1999</small>	
<small>Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäische Patentamt, P.O. 5818 Patentamt 2 Märkisches Tor 220, D-1000 Berlin Tel. (+49-30) 340-2040, Telex 151 651 EPO NL Fax: (+49-30) 340-2016</small>	
<small>Beteiligter Beamter</small>	
<small>Devries, K</small>	

<b>INTERNATIONALER RECHERCHEBERICHT</b>	
<b>Feld I</b> <b>Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erweisen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)</b>	<p>Inn.-nationales Aktenzeichen: PCT/EP 99/02702</p> <p>Gemäß Artikel 17(2)(a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchebericht erstellt:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Ansprache Nr. ..., weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich</li> </ol> <p>1. Ansprüche: 1-10</p> <ol style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Ansprache Nr. ..., die sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht durchgeführt werden kann, nämlich</li> </ol> <p>2. Ansprache Nr. ..., weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4(d) abgelebt sind.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Ansprache Nr. ..., die sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4(d) abgelebt sind.</li> </ol> <p>3. Ansprache Nr. ..., weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4(d) abgelebt sind.</p>
<b>Feld II</b> <b>Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)</b>	
<p>Die internationale Recherchebehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, entdeckt sich dieser internationale Recherchebericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.</li> <li><input checked="" type="checkbox"/> Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.</li> <li><input type="checkbox"/> Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, entdeckt sich dieser internationale Recherchebericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet werden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. ...</li> </ol>	
<b>Feld III</b> <b>Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs</b>	
<p>4. <input type="checkbox"/> Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchebericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuvor erwähnte Errichtung, diese ist in folgenden Ansprüchen erfüllt:</p> <p><input type="checkbox"/> Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerruf gezahlt.</p> <p><input type="checkbox"/> Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerruf</p>	

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/02702	
<b>Feld IV</b> <b>Weitere Angaben</b>	<p>PCT/ISA/ 210</p> <p>Die internationale Recherchebehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ansprüche: 1-10</li> </ol> <ol style="list-style-type: none"> <li>1.1. Ansprüche: 1-10 Verfahren zu Herstellung von Hydrogelen und Hydrogele, erhältlich durch Zugabe von Na[NaAlO4]</li> </ol> <ol style="list-style-type: none"> <li>1.2. Ansprüche: 1-10 Verfahren zu Herstellung von Hydrogelen und Hydrogele, erhältlich durch Zugabe von K[NaAlO4]</li> </ol> <ol style="list-style-type: none"> <li>1.3. Ansprüche: 1-10 Verfahren zu Herstellung von Hydrogelen und Hydrogele, erhältlich durch Zugabe von Aluminaten der Formel I mit n=2-10</li> </ol>

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angekenn zu Veröffentlichungen, die zur sieben Patentfamilie gehören

Im Rechbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9511932 A	04-05-1995	AT 175216 T AU 695732 B AU 7997994 A BR 9105667 A CA 2152362 A DE 69415651 D DE 69415651 T EP 0675909 A ES 212593 T FI 953086 A JP 8509522 T NO 952566 A SI 675909 T US 5684106 A ZA 9408464 A	15-01-1999 20-08-1998 22-05-1995 23-01-1996 04-05-1995 11-02-1999 20-05-1999 11-10-1995 01-03-1999 21-06-1995 08-10-1996 26-06-1995 30-04-1999 04-11-1997 27-10-1995	15-01-1999 20-08-1998 22-05-1995 23-01-1996 04-05-1995 11-02-1999 20-05-1999 11-10-1995 01-03-1999 21-06-1995 04-05-1995 08-10-1996 26-06-1995 30-04-1999 27-10-1995
US 5684106 A	04-11-1997	AT 175216 T AU 695732 B AU 7997994 A BR 9406467 A CA 2152362 A DE 69415651 D DE 69415651 T EP 0675909 A ES 212593 T FI 953086 A WO 9511932 A JP 8509522 T NO 952566 A SI 675909 T ZA 9408464 A	15-01-1999 20-08-1998 22-05-1995 23-01-1996 04-05-1995 11-02-1999 20-05-1999 11-10-1995 01-03-1999 21-06-1995 04-05-1995 08-10-1996 26-06-1995 30-04-1999 27-10-1995	15-01-1999 20-08-1998 22-05-1995 23-01-1996 04-05-1995 11-02-1999 20-05-1999 11-10-1995 01-03-1999 21-06-1995 04-05-1995 08-10-1996 26-06-1995 30-04-1999 27-10-1995
US 4696971 A	01-09-1987	AU 582832 B AU 5425606 A CA 1286047 A EP 0195550 A JP 01222600 A US 4890858 A	13-04-1989 11-09-1986 09-07-1991 24-09-1986 03-10-1986 14-11-1989	13-04-1989 11-09-1986 09-07-1991 24-09-1986 03-10-1986 14-11-1989

Inn. „alle Abenteuer“  
PCT/EP 99/02702